

NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

Patent Number: JP8064237

Publication date: 1996-03-08

Inventor(s): UEHARA MAYUMI; SHOJI YOSHIHIRO; NISHIO KOJI; SAITO TOSHIHIKO

Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO LTD

Requested Patent: JP8064237

Application Number: JP19940225923 19940825

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/40 ; H01M6/16

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte battery in which self-discharge hardly occurs in the case of storage under a charging condition and an excellent storage property is provided by adding the specific lithium salt in nonaqueous electrolyte.

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte battery A1 is provided with a positive electrode, a negative electrode using lithium as active material, nonaqueous electrolyte in which LiPF6 is dissolved in mixed solvent consisting of 10-90% by volume of cyclic carbonic ester and 90-10% by volume of chain carbonic ester, and a separator 3. The nonaqueous electrolyte contains at least one kind of lithium salt selected from a group consisting of LiBF4, LiClO4, LiCF3 SO3, and LiN(CF3 SO2)2.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

See cl...²³

App to class 2-3 of IA

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-64237

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40
6/16

識別記号 A
内整理番号 A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-225923

(22)出願日 平成6年(1994)8月25日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

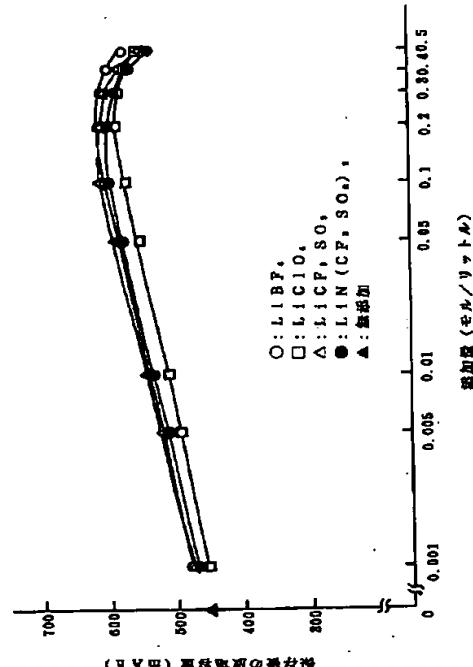
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

(57)【要約】

【構成】 正極と、リチウムを活物質とする負極と、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒にLiPF₆を溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池であって、前記非水電解液が、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃及びLiN(CF₃SO₂)₂よりなる群から選ばれた少なくとも一種のリチウム塩を含有している。

【効果】 非水電解液が特定のリチウム塩を含有しているので、充電状態で保存した場合においても自己放電しにくく、保存特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活物質とする負極と、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒にLiPF₆を溶かしてなる非水電解液と、セバレータとを備える非水電解液電池において、前記非水電解液が、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃及びLiN(CF₃SO₂)₂よりなる群から選ばれた少なくとも一種のリチウム塩を含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記非水電解液が前記リチウム塩を0.05～0.50モル/リットル含有する請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】前記非水電解液が前記リチウム塩を0.1～0.30モル/リットル含有する請求項1記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは保存特性に優れた非水電解液電池を得ることを目的とした、非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水電解液電池が、エネルギー密度が高い、非水電解液を使用するため水の分解電圧を考慮する必要が無く高電圧化が可能である、などの利点を有することから、注目されている。

【0003】而して、非水電解液の溶質としては、LiPF₆（ヘキサフルオロリン酸リチウム）、LiBF₄（テトラフルオロホウ酸リチウム）などが使用されているが、なかでもLiPF₆を溶質とする電解液は、イオン伝導度の高いので、汎用されているものの一つである。

【0004】しかしながら、LiPF₆を炭酸エステルに溶かした非水電解液を使用すると、充電状態で保存した場合に、炭酸エステルの分解（自己放電）が起こるため、保存中に電池容量が低下するという問題があった。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであり、充電状態で保存した場合でも自己放電が起りにくく、保存特性に優れた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒にLiPF₆を溶かしてなる非水電解液と、セバレータとを備える非水電解液電池において、前記非水電解液が、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃及びLiN(CF₃SO₂)₂よりなる群から選ばれた少なくとも一種

のリチウム塩を含有していることを特徴とする。

【0007】本発明における非水電解液は、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒にLiPF₆を溶かしてなるものである。環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの比率が上述の範囲に規制されるのは、この範囲を外れると溶媒が不安定となるため負極と反応して分解し、電池の保存特性が悪くなるからである。

【0008】環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが例示され、また鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートが例示される。これらの環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステルは、それぞれ一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0009】非水電解液の好適なリチウム塩含有量は、0.05～0.50モル/リットル、より好ましくは0.10～0.30モル/リットルである。リチウム塩含有量が0.05モル/リットル未満の場合は、保存特性が充分に改善されず、また同含有量が0.50モル/リットルを越えた場合は、非水電解液の粘度が高くなり過ぎて電導度が低下し、放電容量が低下する。

【0010】本発明における正極活物質は特に限定されない。例えばマンガン、コバルト、ニッケル、パナジウム及びニオブの各金属の酸化物を使用することができる。また、これらの金属を2種以上含有する金属複合酸化物を使用してもよい。

【0011】リチウムを活物質とする負極としては、金属リチウム又はリチウミオンを吸蔵及び放出することが可能な物質を電極材料とするものが挙げられる。リチウミオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、リチウム-錫合金、リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金や、コークス、黒鉛等の炭素材料が例示される。

40 【0012】

【作用】本発明電池においては、充電状態で保存した場合においても、使用せる混合溶媒の分解（自己放電）が起りにくく。これは、非水電解液が特定のリチウム塩を含有しない従来の非水電解液においては、LiPF₆が非水電解液中で解離してPF₆⁻が生成し（反応式：LiPF₆ → Li⁺ + PF₆⁻ → Li⁺ + F⁻ + PF₅）、この生成したPF₆⁻が、炭酸エステル中のC=O結合を切断し、該炭酸エステルを分解するのに対して、上記非水電解液が特定のリチウム塩を含有する本発明電池においては、リチウム塩から生成したアニオン

(BF_4^- など) が PF_6^- の分解 ($\text{PF}_6^- \Rightarrow \text{F}^- + \text{PF}_5$) を抑制し、非水電解液を安定化するためと考えられる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】(実施例1) 単3型(AAサイズ)の非水系電解液電池(本発明電池)を作製した。

【0015】〔正極の作製〕正極活性物質としての LiC_0O_2 85重量部と、導電剤としての炭素粉末10重量部と、接着剤としてのフッ素樹脂粉末(5重量部)の5重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液とを混合してスラリーを調製し、次いでこのスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法にて塗布し、100°Cで2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕天然黒鉛85重量部を接着剤としてのフッ素樹脂粉末(15重量部)の5重量%NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、次いでこのスラリーを銅箔の片面にドクターブレード法にて塗布し、100°Cで2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0017】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶かした後、さらに LiBF_4 を添加混合して、 LiBF_4 を0.20モル/リットル含有する非水電解液を調製した。

【0018】〔電池の組立〕以上の正負両極及び電解液を用いて円筒型の本発明電池A1(直径:13.8mm;高さ:48.9mm)を組み立てた。なお、セパレータとしてイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0019】図1は作製した本発明電池A1を模式的に示す断面図であり、図示の電池A1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収納されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0020】(実施例2) 非水電解液の調製において、 LiBF_4 に代えて LiCF_3SO_3 (トリフルオロメタンスルホン酸リチウム) を0.20モル/リットル添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立てた。

【0021】(実施例3) 非水電解液の調製において、 LiBF_4 に代えて LiC_1O_4 (過塩素酸リチウム)

を0.20モル/リットル添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0022】(実施例4) 非水電解液の調製において、 LiBF_4 に代えて $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム) を0.20モル/リットル添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A4を組み立てた。

【0023】(比較例) 非水電解液の調製において、 LiBF_4 を添加混合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池Bを組み立てた。

【0024】〔各電池の保存特性〕本発明電池A1～A4及び比較電池Bについて自己放電率を求め、各電池の保存特性を調べた。自己放電率は、次に示すようにして求めた。

【0025】〔保存しなかった場合の放電容量〕組み立て直後の各電池を、200mAで4.1Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存しなかった場合の放電容量を求めた。

【0026】〔保存した場合の放電容量〕同様に、組み立て直後の各電池を、200mAで4.1Vまで充電し、60°Cで二ヵ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存後の放電容量を求めた。

【0027】60°Cでの二ヵ月間の保存は、室温での三ヵ年の保存に相当するので、室温での1年当たりの自己放電率を下式に基づき算出した。各電池の自己放電率を表1に示す。

【0028】自己放電率(%/年) = [(保存しなかった場合の放電容量 - 保存した場合の放電容量) / 保存しなかった場合の放電容量] ÷ 3 × 100

【0029】

【表1】

	自己放電率(%/年)
本発明電池A1	3.1
本発明電池A2	3.2
本発明電池A3	3.3
本発明電池A4	3.3
比較電池B	10.4

【0030】表1に示すように、非水電解液が特定のリチウム塩を含有する本発明電池A1～A4は、非水電解液がこれらのリチウム塩を含有しない比較電池Bに比べて、自己放電率が小さく、保存特性に優れている。

【0031】〔リチウム塩の含有量と保存特性の関係〕各非水電解液の調製において、各リチウム塩(LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiC_1O_4 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)の添加量を種々変えたこと以外は、実施例1～4と同様にして、非水電解液電池を組み立てた。

【0032】次いで、これらの組み立て直後の各非水電解液電池を、200mAで4.1Vまで充電し、60°C

Cで二ヶ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、放電容量（保存後の放電容量）を求めた。結果を図2に示す。

【0033】図2は、縦軸に保存後の放電容量（mA h）を、また横軸に非水電解液の各リチウム塩の含有量（モル／リットル）をとった示したグラフである。図2より、非水電解液に含有させるリチウム塩は、非水電解液1リットル当たり0.05～0.50モルが好ましく、0.10～0.30モルがより好ましいことが分かる。

【0034】以上の実施例では本発明を円筒型の非水電解液電池に適用する場合を例にして説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状の非水電解液電池に適用し得るものである。

【0035】

【発明の効果】非水電解液が特定のリチウム塩を含有しているので、充電状態で保存した場合においても自己放電しにくく、保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した非水電解液電池（本発明電池）の断面図である。

【図2】非水電解液のリチウム塩含有量と保存特性の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

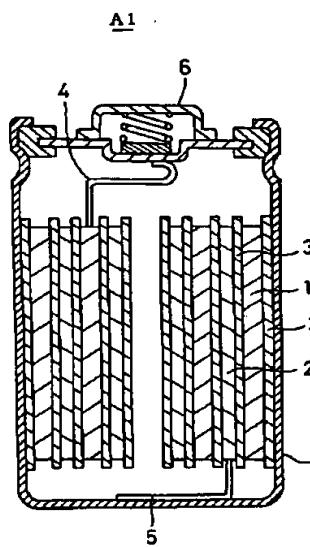
A1 非水電解液電池（本発明電池）

1 正極

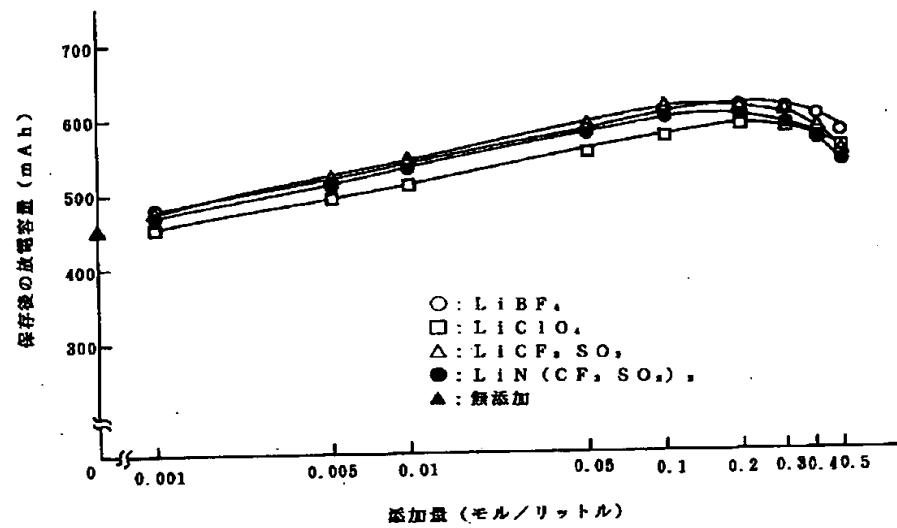
2 負極

3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内